

10、W0793-01

SEPARATOR FOR FUEL BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD

Patent number: JP2002184420
Publication date: 2002-06-28
Inventor: HASHIGUCHI SHOICHI; I AKIHIRO; SUZUKI MITSUO;
INAMURA MASAOKI; YOSHINO SHOJI; KITADE HIROSHI
Applicant: MITSUBISHI CHEMICALS CORP
Classification:
- international: H01M8/02
- european:
Application number: JP20010307187 20011003
Priority number(s):

Abstract of JP2002184420

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for a fuel battery formed from a heating pressure molding containing a graphite powder and a binder, requiring a less content of binder without lowering breakage resistance and bulk density to permit sufficient development of the performance such as conductivity of the separator, and its manufacturing method.

SOLUTION: The separator for the fuel battery is formed from the heating pressure molding containing the graphite powder and the binder to satisfy a relationship of the following expression under deflection such that a bending stress-deflection curve measured based on JIS K7171 shows the maximum bending stress: $E1/E1/2 \leq 0.75$ (I), where $E1 = (\sigma_1 - \sigma_{1/2}) / (\epsilon_1 - \epsilon_{1/2})$, $E1/2 = (\sigma_{1/2} - \sigma_0) / (\epsilon_{1/2} - \epsilon_0)$. The method of producing the separator for the fuel battery by mixing graphite powder and the binder followed by pressure molding under heating comprises using rubbers as the binder.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-184420

(P2002-184420A)

(43) 公開日 平成14年6月28日 (2002. 6. 28)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

B 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-307187 (P2001-307187)

(22) 出願日 平成13年10月3日 (2001. 10. 3)

(31) 優先権主張番号 特願2000-303180 (P2000-303180)

(32) 優先日 平成12年10月3日 (2000. 10. 3)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 橋口 正一

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(72) 発明者 井 昭宏

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用セパレータ及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 黒鉛粉末と結着材とを含有する加熱加圧成形体からなる燃料電池セパレータにおいて、耐破損性、嵩密度等を低下させることなく結着材の含有量を低減化でき、よって、導電性等のセパレータ性能を十分に発現させ得る燃料電池用セパレータ、及びその製造方法を提供する。

【構成】 黒鉛粉末と結着材とを含有する加熱加圧成形体からなり、J I S K 7 1 7 1 に準拠して測定した曲げ応力-たわみ曲線が、最大曲げ応力を示すまでのたわみ下において、下記式(I) の関係を満たす燃料電池用セパレータ、

$$E_1 / E_{1/2} \leq 0.75 \quad (I)$$

〔但し、 $E_1 = (\sigma_1 - \sigma_{1/2}) / (e_1 - e_{1/2})$

$E_{1/2} = (\sigma_{1/2} - \sigma_0) / (e_{1/2} - e_0)$ 〕及び、

黒鉛粉末と結着材とを混合した後、加熱下に加圧成形して燃料電池用セパレータを製造するにおいて、結着材としてゴム類を用いる、燃料電池用セパレータの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛粉末と結着材とを含有する加熱加圧成形体からなり、JIS K7171に準拠して測定した曲げ応力-たわみ曲線が、最大曲げ応力を示すまでのたわみ下において、下記式(I)の関係を満たすことを特徴とする燃料電池用セパレータ。

$$E_1 / E_{1/2} \leq 0.75 \quad (I)$$

〔式(I)中、 E_1 は、最大応力(σ_1)におけるたわみ(ϵ_1)と、そのたわみ(ϵ_1)の1/2値のたわみ($\epsilon_{1/2}$)、及びその1/2値のたわみ($\epsilon_{1/2}$)における応力($\sigma_{1/2}$)から次式により求めた曲げ弾性率
 $E_1 = (\sigma_1 - \sigma_{1/2}) / (\epsilon_1 - \epsilon_{1/2})$
 であり、 $E_{1/2}$ は、最大応力(σ_1)におけるたわみ(ϵ_1)の1/2値のたわみ($\epsilon_{1/2}$)及びその1/2値のたわみ($\epsilon_{1/2}$)における応力($\sigma_{1/2}$)と、たわみ開始点($\epsilon_0 = 0$)及び応力開始点($\sigma_0 = 0$)から次式により求めた曲げ弾性率

$$E_{1/2} = (\sigma_{1/2} - \sigma_0) / (\epsilon_{1/2} - \epsilon_0)$$

である。〕

$$(\sigma_1 - \sigma_b) / (\epsilon_b - \epsilon_1) \leq 1,500 \text{ (MPa/mm)} \quad (III)$$

〔式(III)中、 σ_1 及び ϵ_1 は、式(I)及び(II)におけると同様であり、 σ_b は、破壊時のたわみ ϵ_b における応力($=0$)である。〕

【請求項4】 結着材がゴム類からなる請求項1乃至3のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項5】 ゴム類がジエン系ゴムである請求項4に記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項6】 結着材の含有量が、黒鉛粉末100重量部に対して0.5～25重量部である請求項1乃至5のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項7】 黒鉛粉末の平均粒径が1～100 μm である請求項1乃至6のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項8】 セパレータ表面に反応ガス流路用溝が形成されてなる請求項1乃至7のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項9】 黒鉛粉末と結着材とを混合した後、加熱下に加圧成形して燃料電池用セパレータを製造するにおいて、結着材としてゴム類を用いることを特徴とする燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項10】 結着材としてのゴム類としてジエン系ゴムを用いる請求項9に記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項11】 結着材の使用量を黒鉛粉末100重量部に対して0.5～25重量部とする請求項9又は10に記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項12】 結着材を有機溶剤の溶液或いは分散液として用いる請求項9乃至11のいずれかに記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項13】 有機溶剤の溶液或いは分散液における

【請求項2】 曲げ応力-たわみ曲線が、最大曲げ応力を示すまでのたわみ下において、下記式(II)の関係を満たす請求項1に記載の燃料電池用セパレータ。

$$E_{3/4} / E_{1/4} \leq 0.70 \quad (II)$$

〔式(II)中、 $E_{3/4}$ は、最大応力(σ_1)におけるたわみ(ϵ_1)と、そのたわみ(ϵ_1)の3/4値のたわみ($\epsilon_{3/4}$)、及びその3/4値のたわみ($\epsilon_{3/4}$)における応力($\sigma_{3/4}$)から次式により求めた曲げ弾性率
 $E_{3/4} = (\sigma_1 - \sigma_{3/4}) / (\epsilon_1 - \epsilon_{3/4})$
 であり、 $E_{1/4}$ は、最大応力(σ_1)におけるたわみ(ϵ_1)の1/4値のたわみ($\epsilon_{1/4}$)及びその1/4値のたわみ($\epsilon_{1/4}$)における応力($\sigma_{1/4}$)と、たわみ開始点($\epsilon_0 = 0$)及び応力開始点($\sigma_0 = 0$)から次式により求めた曲げ弾性率
 $E_{1/4} = (\sigma_{1/4} - \sigma_0) / (\epsilon_{1/4} - \epsilon_0)$
 である。〕

【請求項3】 曲げ応力-たわみ曲線が、最大曲げ応力以降のたわみ下において、下記式(III)の関係を満たす請求項1又は2に記載の燃料電池用セパレータ。

結着材の濃度を5～90重量%とする請求項12に記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項14】 黒鉛粉末を予め有機溶剤に湿潤させて結着材と混合する請求項9乃至13のいずれかに記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項15】 黒鉛粉末の平均粒径が1～100 μm である請求項9乃至14のいずれかに記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項16】 加熱下の加圧成形時に、セパレータ表面に反応ガス流路用溝を形成させる請求項9乃至15のいずれかに記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池用セパレータ、及びその製造方法に関し、更に詳しくは、耐破損性、嵩密度等を低下させることなく結着材の含有量を低減化でき、よって、導電性等のセパレータ性能を十分に発現させ得る燃料電池用セパレータ、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、資源問題や環境問題等に応えた発電システムとして、水素と酸素の反応を利用した燃料電池が注目され、様々な分野での実用化が検討されている。その燃料電池の基本構造は、電解質を多孔質正負電極板でサンドイッチし、その両外側に、ガスバリア性、導電性の板状セパレータを設けたセルを数十～数百セル積層させた構造のものであり、代表的には、水素及び空気等の反応ガス流路としての溝を、各正負電極板のセパレータ側表面に刻設したリブ付電極方式と、各セパレータの表面に刻設したリブ付セパレータ方式等があり、そ

のセパレータは、主として、黒鉛粉末を、フェノール樹脂を結着材として加熱下に板状に加圧成形することにより製造されている。

【0003】しかしながら、黒鉛粉末と結着材とを含有する加熱加圧成形体からなる従来の燃料電池用セパレータは、ある程度の量の結着材を必要とすることから、セパレータとしての導電性等の性能が十分に発現せず、一方、結着材の量を減らすと黒鉛粉末の結着度が低下し、耐破損性、嵩密度、ガスバリア性等が低下するという問題があり、セパレータ性能と黒鉛粉末の結着度のバランスしたものが求められているのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、黒鉛粉末と結着材とを含有する加熱加圧成形体からなる燃料電池セパレータにおける前記問題を解決すべくなされたものであって、従って、本発明は、黒鉛粉末と結着材とを含有する加熱加圧成形体からなる燃料電池セパレータにおいて、耐破損性、嵩密度等を低下させることなく結着材の含有量を低減でき、よって、導電性等のセパレータ性能を十分に発現させ得る燃料電池用セパレータ、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、黒鉛粉末と結着材とを含有する加熱加圧成形体からなり、JIS K 7171に準拠して測定した曲げ応力-たわみ曲線が、最大曲げ応力を示すまでのたわみ下において、下記式(I)の関係を満たす燃料電池用セパレータ、を要旨とする。

【0006】 $E_1 / E_{1/2} \leq 0.75$ (I)

〔式(I)中、 E_1 は、最大応力(σ_1)におけるたわみ(ϵ_1)と、そのたわみ(ϵ_1)の1/2値のたわみ($\epsilon_{1/2}$)、及びその1/2値のたわみ($\epsilon_{1/2}$)における応力($\sigma_{1/2}$)から次式により求めた曲げ弾性率 $E_1 = (\sigma_1 - \sigma_{1/2}) / (\epsilon_1 - \epsilon_{1/2})$ であり、 $E_{1/2}$ は、最大応力(σ_1)におけるたわみ(ϵ_1)の1/2値のたわみ($\epsilon_{1/2}$)及びその1/2値のたわみ($\epsilon_{1/2}$)における応力($\sigma_{1/2}$)と、たわみ開始点($\epsilon_0 = 0$)及び応力開始点($\sigma_0 = 0$)から次式により求めた曲げ弾性率

$E_{1/2} = (\sigma_{1/2} - \sigma_0) / (\epsilon_{1/2} - \epsilon_0)$ である。〕

【0007】又、本発明は、黒鉛粉末と結着材とを混合した後、加熱下に加圧成形して燃料電池用セパレータを製造するにおいて、結着材としてゴム類を用いる、燃料電池用セパレータの製造方法、を要旨とする。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の燃料電池セパレータは、黒鉛粉末と結着材とを含有する加熱加圧成形体からなり、JIS K 7171に準拠して測定した曲げ応力-たわみ曲線が、最大曲げ応力を示すまでのたわみ下において、下記式(I)の関係を満たすことを必須とする。

【0009】 $E_1 / E_{1/2} \leq 0.75$ (I)

〔式(I)中、 E_1 は、最大応力(σ_1)におけるたわみ(ϵ_1)と、そのたわみ(ϵ_1)の1/2値のたわみ($\epsilon_{1/2}$)、及びその1/2値のたわみ($\epsilon_{1/2}$)における応力($\sigma_{1/2}$)から次式により求めた曲げ弾性率 $E_1 = (\sigma_1 - \sigma_{1/2}) / (\epsilon_1 - \epsilon_{1/2})$ であり、 $E_{1/2}$ は、最大応力(σ_1)におけるたわみ(ϵ_1)の1/2値のたわみ($\epsilon_{1/2}$)及びその1/2値のたわみ($\epsilon_{1/2}$)における応力($\sigma_{1/2}$)と、たわみ開始点($\epsilon_0 = 0$)及び応力開始点($\sigma_0 = 0$)から次式により求めた曲げ弾性率

$E_{1/2} = (\sigma_{1/2} - \sigma_0) / (\epsilon_{1/2} - \epsilon_0)$ である。〕

【0010】ここで、JIS K 7171に準拠した曲げ応力-たわみ曲線は、長さ100mm、幅10mm、厚さ5mmの寸法の試験片を、加熱加圧成形体としてのセパレータから切削加工して作製し、その試験片について、支点間距離を80mm、試験速度を5mm/分として、セパレータの板面に圧子を当てて荷重をかけることにより測定したものであり、本発明において規定する各数値は、その試験片5点の平均値を採ったものである。

【0011】そして、前記 $E_1 / E_{1/2}$ は、0.70以下であるのが好ましく、0.65以下であるのが更に好ましい。又、前記 $E_1 / E_{1/2}$ は、通常0.15以上であり、0.20以上であるのが好ましく、0.25以上であるのが更に好ましい。 $E_1 / E_{1/2}$ が前記範囲超過では、セパレータとしての柔軟性が不足し、成形時及び使用時等において割れや欠けが発生して耐破損性に劣り、更に、使用時での熱膨張等による変形等の問題を生じることとなり、一方、前記範囲未満では、セパレータとしての形状安定性が低下する傾向となる。

【0012】又、本発明の燃料電池用セパレータは、曲げ応力-たわみ曲線が、最大曲げ応力を示すまでのたわみ下において、下記式(II)の関係を満たすのが好ましい。

【0013】 $E_{3/4} / E_{1/4} \leq 0.70$ (II)

〔式(II)中、 $E_{3/4}$ は、最大応力(σ_1)におけるたわみ(ϵ_1)と、そのたわみ(ϵ_1)の3/4値のたわみ($\epsilon_{3/4}$)、及びその3/4値のたわみ($\epsilon_{3/4}$)における応力($\sigma_{3/4}$)から次式により求めた曲げ弾性率 $E_{3/4} = (\sigma_1 - \sigma_{3/4}) / (\epsilon_1 - \epsilon_{3/4})$ であり、 $E_{1/4}$ は、最大応力(σ_1)におけるたわみ(ϵ_1)の1/4値のたわみ($\epsilon_{1/4}$)及びその1/4値のたわみ($\epsilon_{1/4}$)における応力($\sigma_{1/4}$)と、たわみ開始点($\epsilon_0 = 0$)及び応力開始点($\sigma_0 = 0$)から次式により求めた曲げ弾性率

$E_{1/4} = (\sigma_{1/4} - \sigma_0) / (\epsilon_{1/4} - \epsilon_0)$

である。〕

【0014】そして、前記 $E_{3/4} / E_{1/4}$ は、0.65以下であるのが更に好ましく、0.60以下であるのが

特に好ましい。又、前記 $E_{3/4} / E_{1/4}$ は、0.05以上であるのが好ましく、0.10以上であるのが更に好ましく、0.15以上であるのが特に好ましい。 $E_{3/4} / E_{1/4}$ が前記範囲超過では、セパレータとしての成形時及び使用時における変形に対して耐破損性が劣る傾向

$$(\sigma_1 - \sigma_b) / (\epsilon_b - \epsilon_1) \leq 1,500 \text{ (MPa/mm)} \quad (\text{III})$$

〔式(III)中、 σ_1 及び ϵ_1 は、式(I) 及び(II)におけると同様であり、 σ_b は、破壊時のたわみ ϵ_b における応力 (=0) である。〕

【0016】そして、前記 $(\sigma_1 - \sigma_b) / (\epsilon_b - \epsilon_1)$ は、1,200MPa/mm以下であるのが更に好ましく、1,000MPa/mm以下であるのが特に好ましく、就中、800MPa/mm以下であるのが好ましい。 $(\sigma_1 - \sigma_b) / (\epsilon_b - \epsilon_1)$ が前記範囲超過では、セパレータとしての成形時及び使用時における変形に対してひずみの伝達が早くなり、破損に到り易い傾向となる。尚、前記 $(\sigma_1 - \sigma_b) / (\epsilon_b - \epsilon_1)$ は、通常5MPa/mm以上であり、10MPa/mm以上であるのが好ましい。

【0017】本発明の燃料電池用セパレータにおいて、黒鉛粉末としては、例えば、鱗片状、粒状、塊状、土状等の天然黒鉛、膨張黒鉛、又は、石油コークスやピッチコークス等を主原料とし、混捏、成形、焼成、黒鉛化により製造された鱗片状、塊状等の人造黒鉛等を、必要に応じて粉碎したものが用いられる。

【0018】又、本発明における黒鉛粉末としては、導電性、電池特性等の面から、灰分が、1%以下のものが好ましく、0.5%以下のものが特に好ましい。又、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の含有量が、500ppm以下のものが好ましく、100ppm以下のものが特に好ましい。

【0019】又、セパレータとしたときの表面平滑性、ガスバリア性、及び電池特性等の面から、揮発分が、2%以下のものが好ましく、1%以下のものが特に好ましい。又、固定炭素が、98%以上のものが好ましく、99%以上のものが特に好ましい。

【0020】更に、本発明における黒鉛粉末としては、セパレータ性能等の面から、最大粒径が、1,000 μ m以下のものが好ましく、500 μ mのものが更に好ましく、300 μ mのものが特に好ましい。又、セパレータ成形性や性能等の面から、微粉を含まないのが好ましい。従って、平均粒径としては、1~100 μ mであるのが好ましく、3~70 μ mであるのが更に好ましく、5~50 μ mであるのが特に好ましい。

【0021】本発明の燃料電池用セパレータにおいて、結着材としては、前記の曲げ応力-たわみ曲線が得られる限り、特に限定されるものではなく、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の樹脂類を用いることもできるが、ゴム類を用いるのが好ましく、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の樹脂類を用いる場合においては、ゴム類との混合物

となり、一方、前記範囲未満では、輸送時や保管時等における大変形等に対して耐破損性が劣る傾向となる。

【0015】又、本発明の燃料電池用セパレータは、曲げ応力-たわみ曲線が、最大曲げ応力以降のたわみ下において、下記式(III)の関係を満たすのが好ましい。

として用いるのが好ましい。その際の混合割合としては、樹脂類を90重量%以下とするのが好ましく、80重量%以下とするのが更に好ましく、50重量%以下とするのが特に好ましい。

【0022】本発明において、結着材としてのゴム類としては、天然ゴム(イソプレングム)、及び、ブタジエンゴム、イソプレングム、クロロプレングム、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ブチルゴム等のジエン系ゴム、及び、エチレンプロピレンゴム、ウレタンゴム、弗素ゴム、珪素ゴム等の合成ゴム等の、樹脂に対して所謂ゴムに分類されているものの外、スチレン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー等の、所謂熱可塑性エラストマーに分類されているものも使用対象とし得る。

【0023】以上のゴム類の中で、本発明においては、炭化水素系のもの、即ち、ブタジエンゴム、イソプレングム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム等のジエン系ゴム、及びエチレンプロピレンゴム等、並びに、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー等が好ましく、ブタジエンゴム、イソプレングム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、及び、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーが特に好ましい。

【0024】又、本発明においては、前記ゴム類を、後述する加熱下の加圧成形時に架橋させてもよく、その際の架橋剤としては、硫黄、過酸化物等が用いられるが、中で、過酸化物が好ましい。

【0025】尚、結着材としての熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、スチレンアクリロニトリル共重合体、スチレンブタジエンアクリロニトリル共重合体等のスチレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の飽和ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、フェノキシ系樹脂、及び液晶ポリマー等が挙げられる。

【0026】又、燃料電池は、通常、水の沸点付近で使用されることから、結着材の融点としては、50℃以上

であるのが好ましく、80℃以上であるのが更に好ましく、100℃以上であるのが特に好ましい。尚、融点の上限は、後述する加熱加圧下での成形性等の面から、400℃程度以下であるのが好ましく、350℃程度以下であるのが更に好ましく、300℃程度以下であるのが特に好ましい。

【0027】又、結着材のガラス転移点としては、50℃以上であるのが好ましく、80℃以上であるのが更に好ましく、100℃以上であるのが特に好ましい。尚、ガラス転移点の上限は、結着性能等の面から、350℃程度以下であるのが好ましく、300℃程度以下であるのが更に好ましく、250℃程度以下であるのが特に好ましい。

【0028】本発明の燃料電池用セパレータは、前記黒鉛粉末と前記結着材、或いは更に架橋剤等を加えて、タンブラーブレンダー、リボンブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の混合機により均一に混合するか、或いは、一軸又は二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、ブラベンダー等の混練機により混合、混練した後、加熱下に加圧成形することにより製造される。尚、本発明において、加熱下に加圧成形するとは、圧縮成形はもとより、トラススファー成形、射出圧縮成形、及び射出成形等をも包含するものであり、実用的には、圧縮成形が好ましい。

【0029】又、その際、黒鉛粉末と結着材との混合を均一に行うために、前記結着材としては、低粘度化させて、例えば、有機溶剤の溶液或いは分散液として用いるのが好ましく、その有機溶剤としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等のアルカン類、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール、ウンデカノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のプロピレングリコール類、アセトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチルー2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチ

ル、3-メトキシプロピオン酸メチル等のエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の高極性溶剤類等が挙げられ、中で、芳香族炭化水素類が好ましい。又、その際の溶液或いは分散液における結着材の濃度は、5～90重量%とするのが好ましい。

【0030】又、前記混合における黒鉛粉末としては、結着材を溶液或いは分散液とするに用いる前記有機溶剤を用いて、予め湿潤させておくのが好ましく、その際の有機溶剤としては、結着材溶液或いは分散液において用いたと同じ有機溶剤を用いるのが好ましい。又、架橋剤は、この黒鉛粉末の有機溶剤湿潤物に添加して用いるのが好ましい。又、混合は、結着材のガラス転移点又は融点以上に加熱して行うのが好ましい。

【0031】本発明において、結着材の使用量は、黒鉛粉末100重量部に対して0.5～25重量部とするのが好ましく、0.5～20重量部とするのが更に好ましく、1～20重量部とするのが特に好ましく、就中、2～15重量部とするのが好ましい。結着材の使用量が前記範囲未満では、黒鉛粉末の結着度が低下し、得られるセパレータの耐破損性等が劣る傾向となり、一方、前記範囲超過では、セパレータの導電性等の性能が損なわれる傾向となる。

【0032】尚、前記混合において、有機溶剤を用いた場合には、ペースト状となった混合物を加熱乾燥させる必要があり、その加熱条件としては、有機溶剤が蒸発する温度、時間とするのがよく、具体的には、加熱温度は200℃程度以下、加熱時間は、数分～数十時間とし、混合物中の有機溶剤の含有量が好ましくは1重量%以下となるまで乾燥させる。

【0033】又、前記加熱乾燥を含めた前記混合によって黒鉛粉末と結着材、或いは更に添加された架橋剤との混合物は、通常、塊状化するので、その塊状物を、例えば、ミキサー、ジョークラッシャー、ジャイレートリークラッシャー、ロールミル、サンブルミル、ジェットミル、ハンマーミル、インペラブレーカー等により、最大粒径が好ましくは3mm未満となるように粗粉砕する。

【0034】この粉砕物を、圧縮成形機等により、結着材が溶融する温度以上で分解しない温度以下、好ましくは50～400℃、更に好ましくは100～350℃の温度の加熱下、好ましくは20～400MPa、更に好ましくは40～300MPaの圧力で加圧成形することにより、通常、縦及び横の長さが各々50～500mm、厚さが2～10mm程度の所望の板状のセパレータを製造する。その際、結着材としてゴム類を用い、架橋剤を用いたときには、架橋反応が生じ、架橋物となる。

【0035】又、前記加圧成形において、金型表面に平

行させた多数の直線状等の突条を刻設しておくことにより、板状セパレータの片表面或いは両表面にその直線状等の突条に対応した反応ガス流路用溝を形成させることができる。

【0036】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0037】実施例1

平均粒径 $20\mu\text{m}$ の天然黒鉛粉末 500g にトルエン 100cc を加えて5分間混合して黒鉛粉末を湿潤させた後、市販の天然ゴム 15g をトルエン 150cc に溶解させた溶液を加え、双腕式ニーダー中で1時間混合、混練した後、ニーダーから取り出して室温で2時間保持し、次いで、 70°C で30分間加熱、乾燥させた。引き続いて、得られた塊状物を、ミキサー中で2分間粉碎して16メッシュ（目開き 1mm ）の篩にかける操作を繰り返すことにより、全量が 1mm 以下となるように粉碎した後、室温の金型に充填し、室温から 200°C まで昇温し、その温度で 98MPa の圧力下で2分間プレス成形し、 60°C まで冷却後除圧することにより、縦及び横の長さ各々 100mm 、厚さ 5mm の板状の燃料電池用セパレータを製造した。

【0038】得られたセパレータは、JIS K7171に準拠して測定した曲げ応力-たわみ曲線の最大曲げ応力を示すまでのたわみ下における $E_1/E_{1/2}$ は 0.33 、 $E_{3/4}/E_{1/4}$ は 0.19 、 $(\sigma_1 - \sigma_b)/(\epsilon_b - \epsilon_1)$ は $40\text{MPa}/\text{mm}$ であった。又、表面を指で擦っても黒鉛による汚れはなく、その嵩密度は $1.99\text{g}/\text{cm}^3$ であり、又、体積抵抗率は $9\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。

【0039】実施例2

結着材のゴム類として市販のスチレンブタジエンゴムを用い、その 15g をトルエン 90cc に溶解させた溶液を黒鉛粉末湿潤物に加えたこと、及び、プレス成形時の圧力を 69MPa としたことの外は、実施例1と同様にして、セパレータを製造した。得られたセパレータは、表面を指で擦っても黒鉛による汚れはなかった。又、その曲げ応力-たわみ曲線を図1に示し、同曲線における $E_1/E_{1/2}$ 、 $E_{3/4}/E_{1/4}$ 、及び $(\sigma_1 - \sigma_b)/(\epsilon_b - \epsilon_1)$ 、並びに、嵩密度、体積抵抗率を表1に示した。

【0040】実施例3

天然ゴム 10g をトルエン 100cc に溶解させた溶液を黒鉛粉末湿潤物に加えた外は、実施例1と同様にして、セパレータを製造した。得られたセパレータは、表面を指で擦っても黒鉛による汚れはなかった。又、その曲げ応力-たわみ曲線における $E_1/E_{1/2}$ 、 $E_{3/4}/E_{1/4}$ 、及び $(\sigma_1 - \sigma_b)/(\epsilon_b - \epsilon_1)$ 、並びに、嵩密度、体積抵抗率を表1に示した。

【0041】実施例4

結着材のゴム類として市販のスチレンブタジエンゴムを用い、その 10g をトルエン 60cc に溶解させた溶液を黒鉛粉末湿潤物に加えた外は、実施例1と同様にして、セパレータを製造した。得られたセパレータは、表面を指で擦っても黒鉛による汚れはなかった。又、その曲げ応力-たわみ曲線における $E_1/E_{1/2}$ 、 $E_{3/4}/E_{1/4}$ 、及び $(\sigma_1 - \sigma_b)/(\epsilon_b - \epsilon_1)$ 、並びに、嵩密度、体積抵抗率を表1に示した。

【0042】実施例5

平均粒径 $24\mu\text{m}$ の天然黒鉛粉末 500g にトルエン 100cc を加えて5分間混合して黒鉛粉末を湿潤させた後、市販の天然ゴム 33.5g をトルエン 335cc に溶解させた溶液を加え、双腕式ニーダー中で1時間混合、混練した後、ニーダーから取り出して室温で2時間保持し、次いで、 120°C で3時間加熱、乾燥させた。引き続いて、得られた塊状物を、ミキサー中で2分間粉碎して16メッシュ（目開き 1mm ）の篩にかける操作を繰り返すことにより、全量が 1mm 以下となるように粉碎した後、室温の金型に充填し、室温から 180°C まで昇温し、その温度で 69MPa の圧力下で5分間プレス成形し、 40°C まで冷却後除圧することにより、縦及び横の長さ各々 100mm 、厚さ 5mm の板状の燃料電池用セパレータを製造した。得られたセパレータは、表面を指で擦っても黒鉛による汚れはなかった。又、その曲げ応力-たわみ曲線を図2に示し、同曲線における $E_1/E_{1/2}$ 、 $E_{3/4}/E_{1/4}$ 、及び $(\sigma_1 - \sigma_b)/(\epsilon_b - \epsilon_1)$ 、並びに、嵩密度、体積抵抗率を表1に示した。

【0043】実施例6

結着材のゴム類として市販のアクリロニトリルブタジエンゴムを用い、その 25g をトルエン 150cc に溶解させた溶液を黒鉛粉末湿潤物に加えたこと、及び、プレス成形時の圧力を 98MPa としたことの外は、実施例5と同様にして、セパレータを製造した。得られたセパレータは、表面を指で擦っても黒鉛による汚れはなかった。又、その曲げ応力-たわみ曲線を図3に示し、同曲線における $E_1/E_{1/2}$ 、 $E_{3/4}/E_{1/4}$ 、及び $(\sigma_1 - \sigma_b)/(\epsilon_b - \epsilon_1)$ 、並びに、嵩密度、体積抵抗率を表1に示した。

【0044】実施例7

結着材のゴム類として市販のスチレンブタジエンブロック共重合体（スチレン含有率約 $30\text{重量}\%$ ）の水素添加誘導体であるスチレン系熱可塑性エラストマーを用い、その 25g をトルエン 150cc に溶解させた溶液を黒鉛粉末湿潤物に加えたこと、及び、プレス成形時の圧力を 98MPa としたことの外は、実施例5と同様にして、セパレータを製造した。得られたセパレータは、表面を指で擦っても黒鉛による汚れはなかった。又、その曲げ応力-たわみ曲線を図4に示し、同曲線における E

$1/E_{1/2}$ 、 $E_{3/4}/E_{1/4}$ 、及び $(\sigma_1 - \sigma_b)/(\epsilon_b - \epsilon_1)$ 、並びに、嵩密度、体積抵抗率を表1に示した。

【0045】実施例8

結着材のゴム類として市販のスチレンブタジエンブロック共重合体（スチレン含有率約67重量%）の水素添加誘導体であるスチレン系熱可塑性エラストマーを用い、その25gをトルエン150ccに溶解させた溶液を黒鉛粉末湿潤物に加えたこと、及び、プレス成形時の圧力を98MPaとしたことの外は、実施例5と同様にして、セパレータを製造した。得られたセパレータは、表面を指で擦っても黒鉛による汚れはなかった。又、その曲げ応力-たわみ曲線を図5に示し、同曲線における $E_1/E_{1/2}$ 、 $E_{3/4}/E_{1/4}$ 、及び $(\sigma_1 - \sigma_b)/(\epsilon_b - \epsilon_1)$ 、並びに、嵩密度、体積抵抗率を表1に示した。

【0046】実施例9

結着材のゴム類として市販のスチレンイソプレンブロック共重合体（スチレン含有率約65重量%）の水素添加誘導体であるスチレン系熱可塑性エラストマーを用い、その25gをトルエン150ccに溶解させた溶液を黒鉛粉末湿潤物に加えたこと、及び、プレス成形時の圧力を98MPaとしたことの外は、実施例5と同様にして、セパレータを製造した。得られたセパレータは、表面を指で擦っても黒鉛による汚れはなかった。又、その曲げ応力-たわみ曲線を図6に示し、同曲線における $E_1/E_{1/2}$ 、 $E_{3/4}/E_{1/4}$ 、及び $(\sigma_1 - \sigma_b)/(\epsilon_b - \epsilon_1)$ 、並びに、嵩密度、体積抵抗率を表1に示した。

【0047】実施例10

結着材として市販のポリスチレン（平均分子量20万）とスチレンブタジエンブロック共重合体であるスチレン系熱可塑性エラストマーとの混合物（重量比50/50）を用い、その25gをトルエン125ccに溶解させた溶液を黒鉛粉末湿潤物に加えたこと、及び、プレス成形時の圧力を98MPaとしたことの外は、実施例5と同様にして、セパレータを製造した。得られたセパレータは、表面を指で擦っても黒鉛による汚れはなかった。又、その曲げ応力-たわみ曲線を図7に示し、同曲線における $E_1/E_{1/2}$ 、 $E_{3/4}/E_{1/4}$ 、及び $(\sigma_1 - \sigma_b)/(\epsilon_b - \epsilon_1)$ 、並びに、嵩密度、体積抵抗率を表1に示した。

【0048】実施例11

結着材として市販のポリスチレン（平均分子量20万）とスチレンブタジエンブロック共重合体の水素添加誘導体であるスチレン系熱可塑性エラストマーとの混合物（重量比30/70）を用い、その25gをトルエン1

00ccに溶解させた溶液を黒鉛粉末湿潤物に加えたこと、及び、プレス成形時の圧力を98MPaとしたことの外は、実施例5と同様にして、セパレータを製造した。得られたセパレータは、表面を指で擦っても黒鉛による汚れはなかった。又、その曲げ応力-たわみ曲線を図8に示し、同曲線における $E_1/E_{1/2}$ 、 $E_{3/4}/E_{1/4}$ 、及び $(\sigma_1 - \sigma_b)/(\epsilon_b - \epsilon_1)$ 、並びに、嵩密度、体積抵抗率を表1に示した。

【0049】実施例12

結着材のゴム類として市販のエチレンプロピレンゴムを用い、その25gをトルエン125ccに溶解させた溶液を黒鉛粉末湿潤物に加えたこと、及び、プレス成形時の圧力を98MPaとしたことの外は、実施例5と同様にして、セパレータを製造した。得られたセパレータは、表面を指で擦っても黒鉛による汚れはなかった。又、その曲げ応力-たわみ曲線を図9に示し、同曲線における $E_1/E_{1/2}$ 、 $E_{3/4}/E_{1/4}$ 、及び $(\sigma_1 - \sigma_b)/(\epsilon_b - \epsilon_1)$ 、並びに、嵩密度、体積抵抗率を表1に示した。

【0050】比較例1

市販の等方性黒鉛（東海カーボン社製「G405」）を用いてセパレータを製造した。得られたセパレータの曲げ応力-たわみ曲線における $E_1/E_{1/2}$ 、 $E_{3/4}/E_{1/4}$ 、及び $(\sigma_1 - \sigma_b)/(\epsilon_b - \epsilon_1)$ 、並びに、嵩密度、体積抵抗率を表1に示した。

【0051】比較例2

平均粒径13 μ mの天然黒鉛粉末500g及びフェノール樹脂硬化剤としてのヘキサメチレンジアミン5.25gにエタノール100gを加えて混合して黒鉛粉末を湿潤させた後、市販のノボラック系フェノール樹脂75gをエタノール75ccに溶解させた溶液を加え、双腕式ニーダー中で1時間混合、混練した後、ニーダーから取り出して室温で2時間保持し、次いで、100℃で5時間加熱、乾燥させた。引き続いて、得られた塊状物を、ミキサー中で2時間粉碎して16メッシュ（目開き1mm）の篩にかける操作を繰り返すことにより、全量が1mm以下となるように粉碎した後、室温の金型に充填し、室温から200℃まで昇温し、その温度で98MPaの圧力下で15分間プレス成形し、40℃まで冷却後除圧することにより、縦及び横の長さ各々100mm、厚さ5mmの板状の燃料電池用セパレータを製造した。得られたセパレータの曲げ応力-たわみ曲線を図10に示し、同曲線における $E_1/E_{1/2}$ 、 $E_{3/4}/E_{1/4}$ 、及び $(\sigma_1 - \sigma_b)/(\epsilon_b - \epsilon_1)$ 、並びに、嵩密度、体積抵抗率を表1に示した。

【0052】

【表1】

表 1

	曲 げ 特 性					嵩密度 (g/cm ³)	体積 抵抗率 (mΩ・cm)
	$E_1 / E_{1/2}$	$E_{3/4} / E_{1/4}$	$\sigma_1 - \sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b - \epsilon_1$ (mm)	$\sigma_1 - \sigma_b / \epsilon_b - \epsilon_1$ (MPa/mm)		
実施例 1	0.33	0.19	8	0.20	40	1.99	9
実施例 2	0.32	0.18	8	0.23	35	1.96	12
実施例 3	0.34	0.18	7	0.20	35	1.98	10
実施例 4	0.34	0.19	7	0.16	44	2.00	10
実施例 5	0.32	0.17	8	0.43	19	1.94	24
実施例 6	0.30	0.15	7	0.39	18	2.05	9
実施例 7	0.27	0.13	21	0.09	233	2.11	3
実施例 8	0.44	0.25	25	0.03	833	2.11	3
実施例 9	0.34	0.21	30	0.05	600	2.12	9
実施例 10	0.36	0.21	13	0.28	46	2.08	6
実施例 11	0.27	0.15	30	0.08	375	2.02	6
実施例 12	0.28	0.13	10	0.28	36	2.06	9
比較例 1	0.80	0.74	42	0.02	2,100	1.95	1
比較例 2	0.78	0.82	24	0.01	2,400	1.89	9

【0053】

【発明の効果】本発明によれば、黒鉛粉末と結着材とを含有する加熱加圧成形体からなる燃料電池セパレータにおいて、耐破損性、嵩密度等を低下させることなく結着材の含有量を低減化でき、よって、導電性等のセパレータ性能を十分に発現させ得る燃料電池用セパレータ、及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例2で得られた燃料電池用セパレータの曲げ応力-たわみ曲線である。

【図2】 本発明の実施例5で得られた燃料電池用セパレータの曲げ応力-たわみ曲線である。

【図3】 本発明の実施例6で得られた燃料電池用セパレータの曲げ応力-たわみ曲線である。

【図4】 本発明の実施例7で得られた燃料電池用セパレータの曲げ応力-たわみ曲線である。

【図5】 本発明の実施例8で得られた燃料電池用セパレータの曲げ応力-たわみ曲線である。

【図6】 本発明の実施例9で得られた燃料電池用セパレータの曲げ応力-たわみ曲線である。

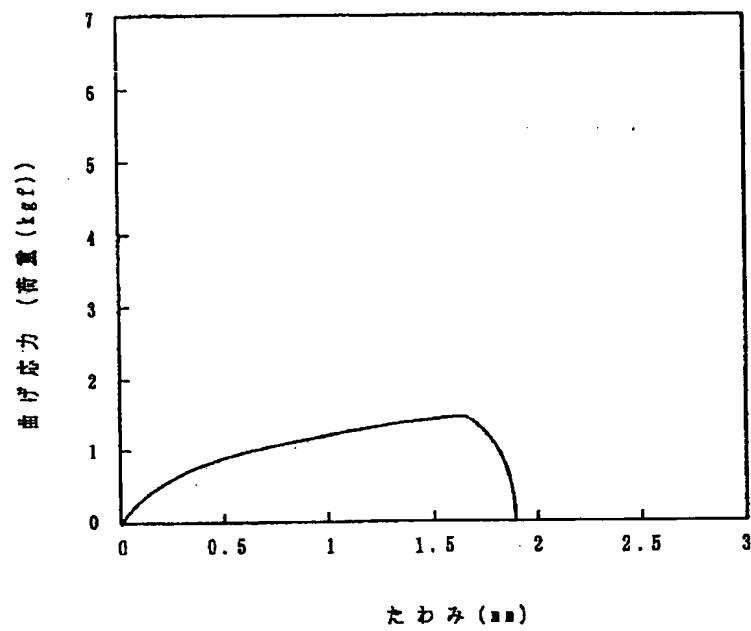
【図7】 本発明の実施例10で得られた燃料電池用セパレータの曲げ応力-たわみ曲線である。

【図8】 本発明の実施例11で得られた燃料電池用セパレータの曲げ応力-たわみ曲線である。

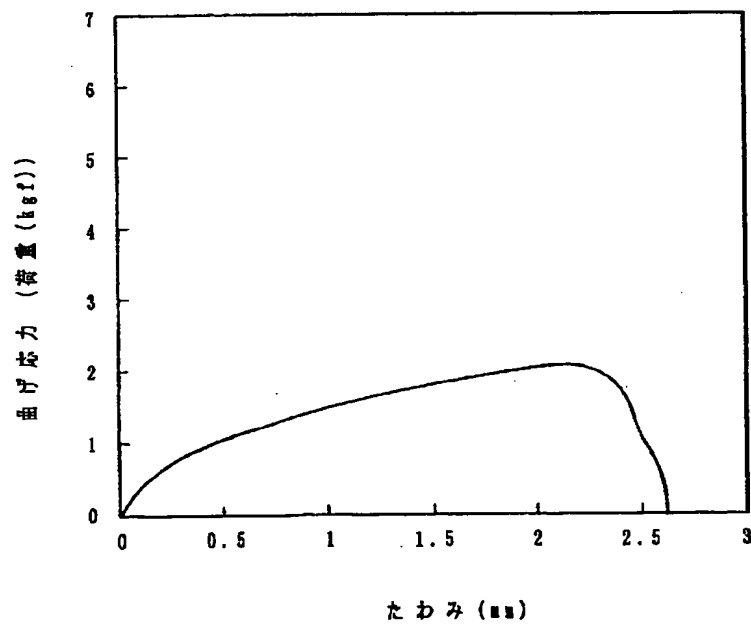
【図9】 本発明の実施例12で得られた燃料電池用セパレータの曲げ応力-たわみ曲線である。

【図10】 本発明の比較例2で得られた燃料電池用セパレータの曲げ応力-たわみ曲線である。

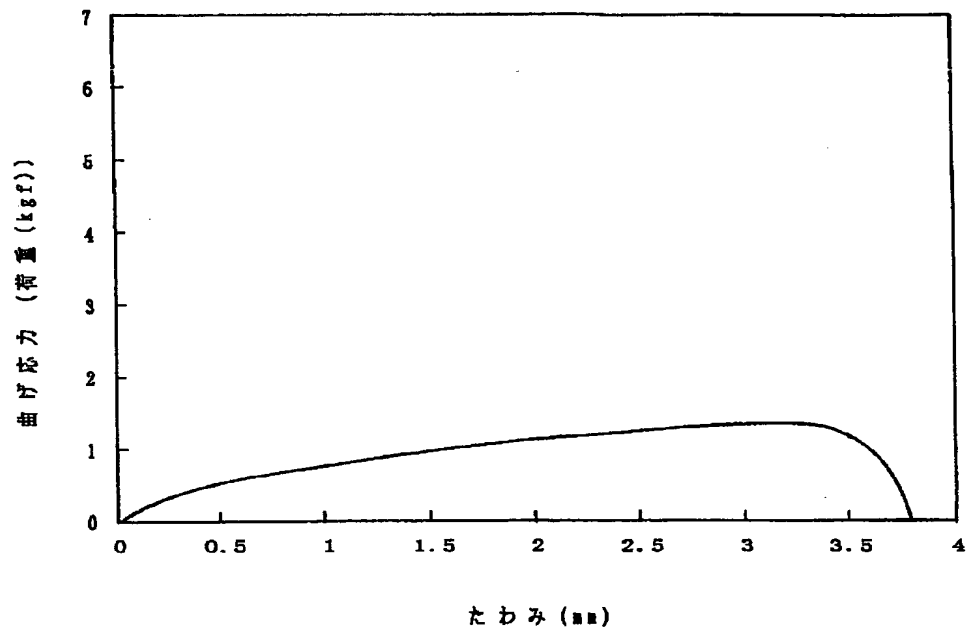
【図1】



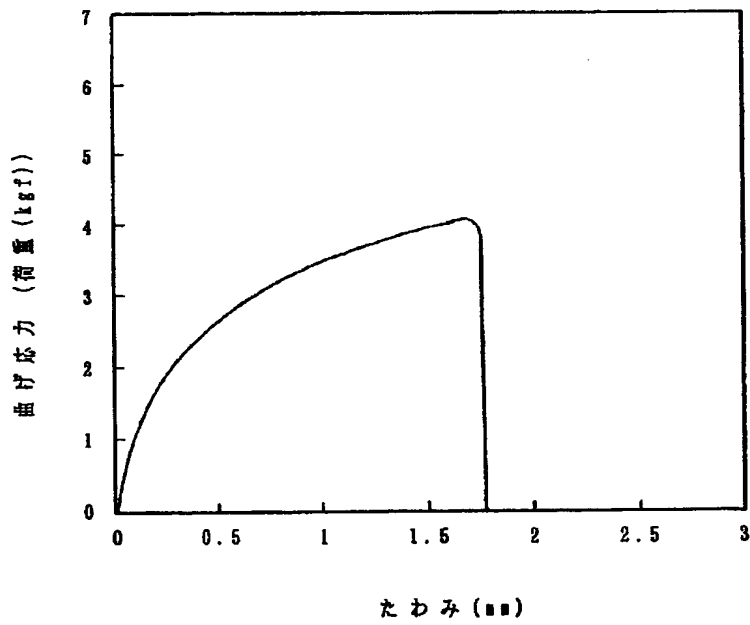
【図2】



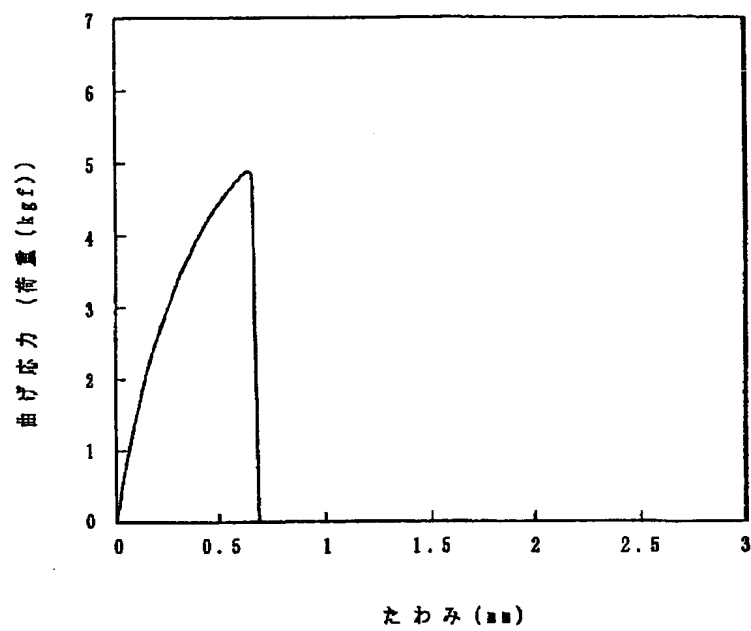
【図3】



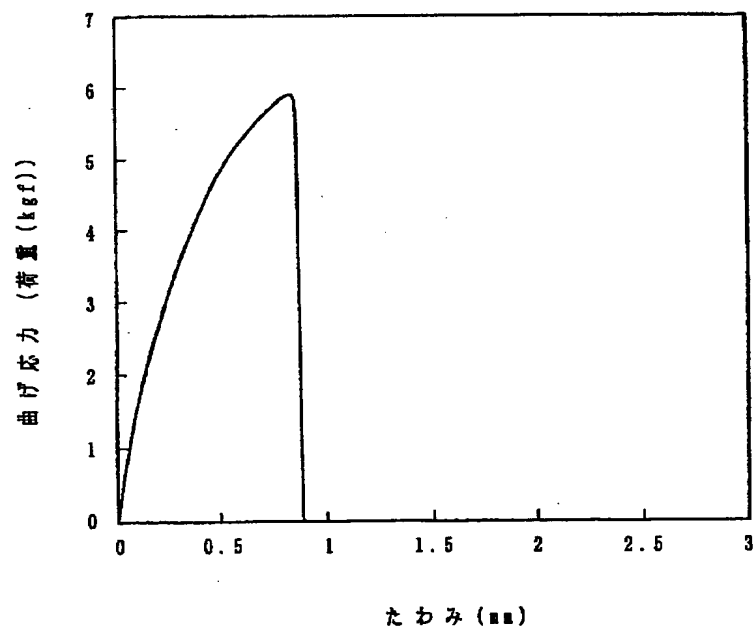
【図4】



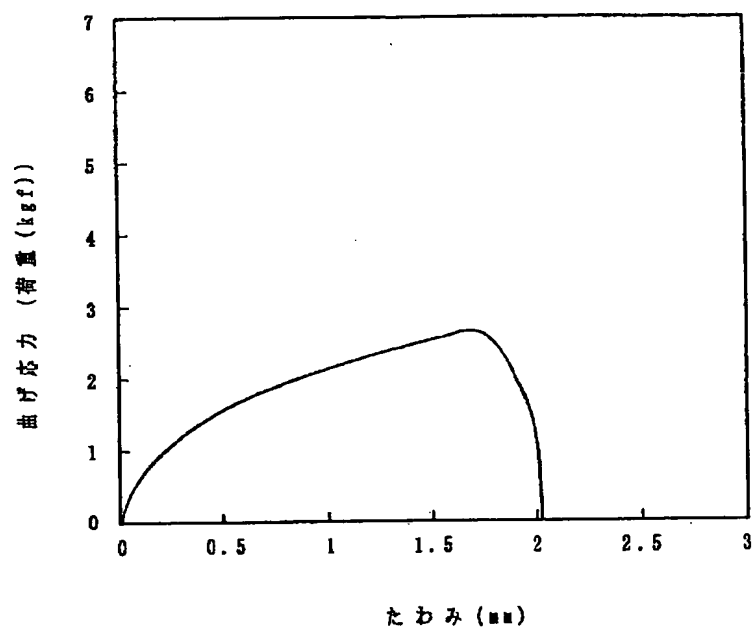
【図5】



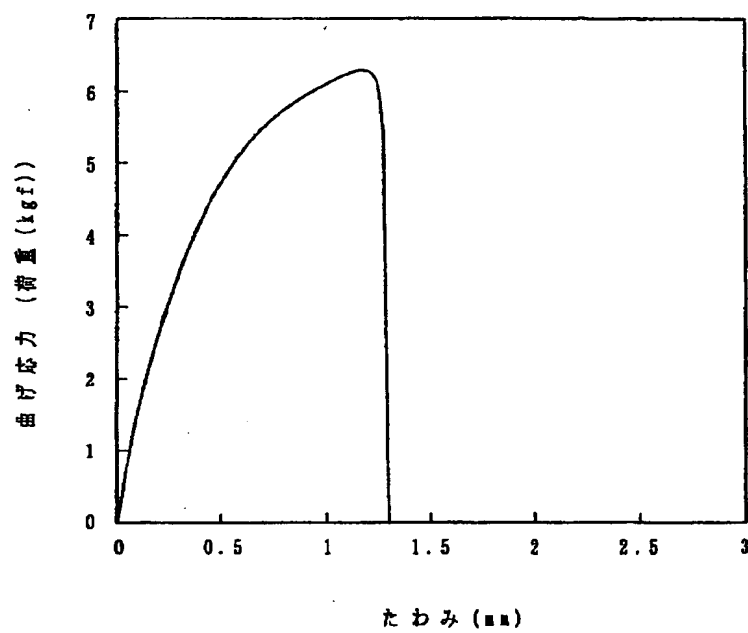
【図6】



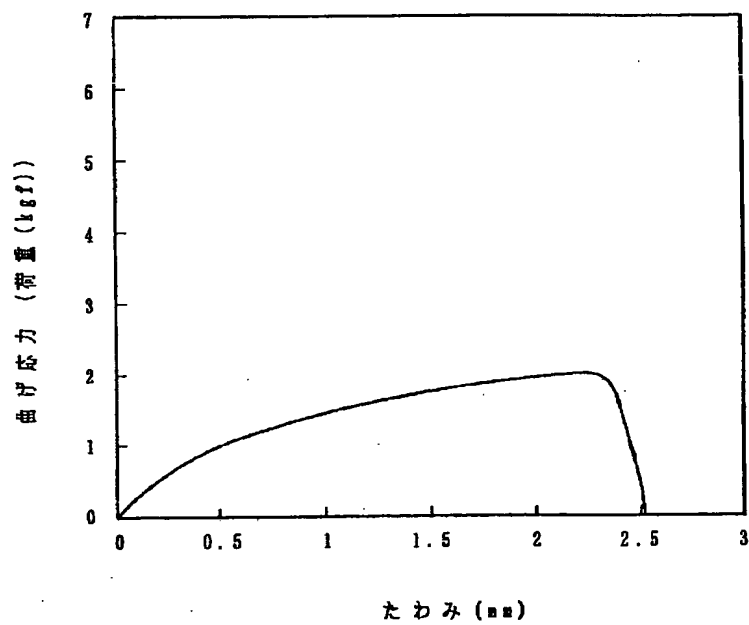
【図7】



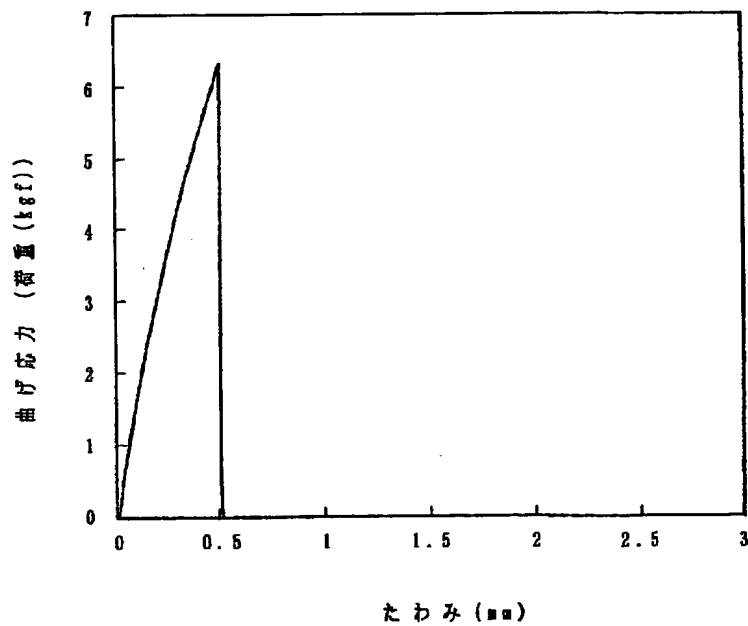
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 光雄
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社内

(72)発明者 稲村 正昭
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社内

(72)発明者 吉野 昭治
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社内

(72)発明者 北出 拓
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA02 BB01 BB02 BB08 CC03
CX07 EE06 EE18 HH00 HH01
HH05 HH09